

補助事業番号 2018M-176

補助事業名 平成30年度 光エネルギーによる物質変換を指向した光誘起多電子反応系の創製 補助事業

補助事業者名 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 高嶋敏宏

1 研究の概要

太陽光を利用した物質変換の実現（有用物質の生産）に向けて、水分解や二酸化炭素固定のための半導体光電極および多電子移動触媒の開発を行った。太陽光はエネルギーの小さな可視光によって大半が占められており、エネルギー変換効率の向上には可視光の利用が極めて重要である。そこで本研究では可視光応答可能なバンドギャップの小さい光アノードおよび光カソードを作製し、それぞれの光電気化学特性の評価を行った。また、物質変換を担う多電子移動反応は従来大きなエネルギーロスを伴ってしまうため、本研究ではこの低減に向けて低過電圧で目的反応を駆動できる触媒の開発を並行して行った。そして、以上で得られた成果を統合し、太陽光、水、二酸化炭素を出発源として水素や一酸化炭素を合成できる光-エネルギー変換システムを創製することに成功した。

2 研究の目的と背景

化石燃料の枯渇によるエネルギー危機および地球温暖化を始めとする環境問題に対する解決策として、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーへと変換する人工光合成が近年盛んに研究されている。人工光合成の実現に向けては様々な手法が検討されており、半導体光電極を利用した光電気化学的な物質変換はその中の一つであるが、この方法では半導体内部のバンド屈曲を利用して電荷分離が進行するため高い量子効率を得やすく、また酸化と還元反応が異なる電極上で進行するためそれぞれの生成物を別々に回収できるという特徴を有している。一方で、人工光合成に関わるほとんどの反応は複数個の電子の移動を伴う多電子移動反応により進行するが、一般的な光電極では反応の駆動に多くの余剰の電圧（過電圧）の印加を必要とするため、これがエネルギー変換効率の向上を妨げる大きな要因となっている。そこで本研究では太陽光の大半を占める可視光に応答可能な光電極を開発すると共に、多電子移動反応に高い活性を示す触媒を開発し、これらを複合化することで高効率な光-化学エネルギー変換システムを創製することを目指した。

3 研究内容

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~ttakashima/top/index.html>

(1) 光-化学エネルギー変換に向けた多電子移動触媒の開発

光物質変換に向けた多電子移動触媒として、酸素発生反応と二酸化炭素還元反応の触媒の開発を中心に行った。酸素発生触媒では鉄化合物を用いた触媒について検討し、反応活性種である鉄(IV)を生成しやすいコバルト鉄複水酸化物において、約200mVという少ない過

電圧で反応を駆動することに成功した。二酸化炭素還元反応ではパラジウムと銅の合金ナノ粒子を合成し、これが優れた活性を有することを明らかにした。具体的にはパラジウムと銅の合金触媒が150mVと極めて小さい過電圧で反応を駆動することができ、二酸化炭素をギ酸へと変換できることを見出した。さらに、パラジウム単体の触媒では反応中間体として生成する一酸化炭素が強く吸着して反応時間とともに活性が急激に低下してしまうのに対し、この触媒では銅を合金化させて吸着を弱めることにより長時間にわたって活性を維持できることも見出した。

(2) 可視光に応答可能な光電極の開発および光-化学エネルギー変換

光アノードとしてビスマスバナジウム酸化物、光カソードとして銅インジウム硫化物の薄膜電極をそれぞれ作製した。これらはいずれも波長400 nm以上の可視光域に強い吸収を持ち、明確な光電流の生成を示した。各電極の光応答は(1)で開発した多電子移動触媒と複合化することで飛躍的に向上し、特に光カソードでは表面を多電子移動触媒で被覆することによって光応答性だけでなく、安定性も改善されることを確認した。以上を踏まえ、光アノードと光カソードとを直接導線でつなぎ合わせて可視光照射したところ、外部電圧の印加を必要とすることなく水分解が進行し、水素と酸素の生成を観測することができた。さらに適切な多電子移動触媒を担持し、二酸化炭素が存在する状態で反応を駆動すると一酸化炭素を光電気化学的に生成することに成功した。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

人工光合成は世界的に実現が強く望まれている技術であり、エネルギー変換効率の向上に向けてエネルギーが小さな長波長の光の利用および物質変換に伴うエネルギーロス（過電圧）の低減が必要とされている。本研究では可視光のほぼ全域に応答可能な光電極および水分解あるいは二酸化炭素固定を低過電圧で駆動できる多電子移動触媒を開発することができた。今後これらを複合化し、エネルギー変換効率を高めることができれば人工光合成の実用化が近づくとともに、化石燃料に対する依存度の低い持続可能社会の実現が見えてくると期待される。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は電気化学、光化学、材料化学に関連した教育・研究活動を行ってきており、近年は光-化学エネルギー変換に向けた材料開発の研究を中心に行っている。本研究で行った内容はいずれも上記の専門分野にまたがった内容で研究代表者にとっては重要な位置づけにあり、得られた成果については引き続き進めていく材料開発に活かしていきたいと考えている。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【発表論文】3件

(1) Toshihiro Takashima, Tomohiro Suzuki, Hiroshi Irie, “Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Palladium-Copper Alloy Nanoparticulate Electrode”, *Electrochemistry*, 87, 134-138, (2019)

(2) Shota Higuchi, Toshihiro Takashima, Junya Osaki, Hiroshi Irie, “Zinc rhodium oxide and its possibility as a constituent photocatalyst for carbon dioxide reduction using water as an electron source”, *Catalysis Today*, 335, 402-408, (2019)

(3) Toshihiro Takashima, Yukitaka Fujishiro, Hiroshi Irie, “Noble metal modification of CdS-covered CuInS₂ electrodes for improved photoelectrochemical activity and stability” (現在投稿中)

【学会発表】国際学会2件、国内学会4件

(1) Toshihiro Takashima, Yukitaka Fujishiro, Hiroshi Irie, “Effect of Noble Metal Modification on Photoelectrochemical Property of Copper Indium Sulfide”, 3rd International Solar Fuels Conference International Conference on Artificial Photosynthesis-2019, 2019年11月22日, 広島コンベンションホール

(2) Toshihiro Takashima, Narumi Moriyama, Yukitaka Fujishiro, Bunsho Ohtani, Hiroshi Irie, “Construction of a Hierarchical Z-Scheme Photocatalyst Composed of Zinc Rhodium Oxide and Bismuth Vanadate for Overall Water Splitting”, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, 2019年10月31日, 沖縄コンベンションセンター

(3) 高嶋敏宏、入江寛、「Identification and Management of the Descriptor for Oxygen Evolution Reaction over Iron Oxide Catalysts」、日本化学会第99春季年会、2019年3月11日、甲南大学

(4) 高嶋敏宏、森山愛未、藤城幸峻、大谷文章、入江 寛、「十面体バナジン酸ビスマスの面異方性を接合に利用した二段階励起光水分解系の開発」、第24回光触媒シンポジウム、2018年11月30日、東京理科大学

(5) 逸見翔太、高嶋敏宏、入江寛、「鉄酸化物ナノ粒子の表面構造制御による酸素発生活性の向上」、第24回光触媒シンポジウム、2018年11月30日、東京理科大学

(6) 逸見翔太、高嶋敏宏、入江寛、「層状複水酸化物への鉄イオン添加による酸素発生活性向上」、第8回JACI/GSCシンポジウム、2019年6月25日、東京国際フォーラム

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Palladium-Copper Alloy Nanoparticulate Electrode (電気化学会 論文賞受賞)

(https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/87/2/87_18-00086/_article/-char/ja)



Electrochemistry

Received: November 12, 2018
Accepted: January 24, 2019
Published online: March 5, 2019

The Electrochemical Society of Japan

<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.18-00086>

Article

Electrochemistry, 87(2), 134–138 (2019)

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Palladium-Copper Alloy Nanoparticulate Electrode

Toshihiro TAKASHIMA,^{a,b,*} Tomohiro SUZUKI,^b and Hiroshi IRIE^{a,b}

^a Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, 4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8511, Japan

^b Special Doctoral Program for Green Energy Conversion Science and Technology, Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi, 4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi 400-8511, Japan

* Corresponding author: ttakashima@yamanashi.ac.jp

ABSTRACT

The bimetallic alloy nanoparticle catalysts composed of Pd and Cu were synthesized for electrochemical reduction of CO₂. The effect of the catalyst composition on the CO₂ reduction activity and the selectivity was investigated, and at the high Pd/Cu ratio CO₂ reduction to formate rather than hydrogen evolution proceeded predominantly. The combination of Pd with Cu also changed the stability of the catalyst. By using the bimetallic catalyst, stable reduction current was obtained in the long-term electrolysis while a monometallic Pd catalyst suffered from deactivation due to poisoning by CO. These improvements are attributable to the electrical interaction between Pd and Cu. The resultant lowering shift of a d-band center reduced binding strength of CO, leading to the achievement of stable reduction of CO₂ with a small overpotential.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Carbon Dioxide, Electrocatalyst, Nanoparticle, Alloy

Zinc rhodium oxide and its possibility as a constituent photocatalyst for carbon dioxide reduction using water as an electron source

Catalysis Today 335 (2019) 402–408



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod



Zinc rhodium oxide and its possibility as a constituent photocatalyst for carbon dioxide reduction using water as an electron source



Shota Higuchi^a, Toshihiro Takashima^{a,b}, Junya Osaki^a, Hiroshi Irie^{a,b,*}

^a Special Doctoral Program for Green Energy Conversion Science and Technology, Interdisciplinary Graduate School of Medicine, Engineering and Agricultural Sciences, University of Yamanashi, 4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi, 400-8511, Japan

^b Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, 4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi, 400-8511, Japan

ARTICLE INFO

Keywords:
Carbon dioxide reduction
Zinc rhodium oxide
Gold
Triethanolamine
Carbon monoxide
Methane

ABSTRACT

We evaluated the potential of zinc rhodium oxide (ZnRh₂O₄) as a carbon dioxide (CO₂) reduction photocatalyst with the aid of triethanolamine (TEOA) as an electron donor and demonstrated that ZnRh₂O₄ was able to reduce CO₂ to carbon monoxide (CO) under infrared light. Gold (Au) loading onto ZnRh₂O₄ greatly enhanced the CO₂ reduction activity. Also, CO₂ reduction was examined over a composite of ZnRh₂O₄ and bismuth vanadium oxide (Bi₂V₂O₁₁) with inserted Au (ZnRh₂O₄/Au/Bi₂V₂O₁₁) using H₂O as the electron source, which led to the successful evolution of CO.

Noble metal modification of CdS-covered CuInS₂ electrodes for improved photoelectrochemical activity and stability

(現在投稿中)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター
(ヤマナシダイガク クリーンエネルギーケンキュウセンター)

住 所： 〒400-8511
山梨県甲府市武田4丁目3-11

申 請 者： 准教授 高嶋敏宏 (タカシマトシヒロ)

担 当 部 署： 太陽エネルギー変換研究部門
(タイヨウエネルギーヘンカンケンキュウブモン)

E - m a i l : ttakashima@yamanashi.ac.jp

U R L : <http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~ttakashima/top/index.html>